

ИССЛЕДОВАНИЯ КОММЕРЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОЛОВЯННОЙ ФОЛЬГИ И ОКСИДОВ SnO И SnO₂ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ДВУХ ДИАПАЗОНАХ ЭНЕРГИЙ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

©2014 О. А. Чувенкова¹, Э. П. Домашевская¹, С. В. Рябцев¹, Ю. А. Юраков¹, Р. Овсянников²,
Yitao Cui³, Jin-Young Son³, Hiroshi Oji³, С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str., 15, 12489 Berlin, Germany,

³Japan Synchrotron Radiation Institute, SPring8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2014 г.

Аннотация. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения в мягком и жестком энергетических диапазонах исследованы коммерческие образцы оловянной фольги, порошка SnO и компактного образца диоксида олова SnO₂, спектры которых мы обычно используем в качестве эталонных при исследовании фазообразования в системе металл-диоксид олова при термических отжигах на воздухе нанослоев металлического олова. Установлены значения энергий связи остовных уровней Sn 3d_{5/2}, O 1s и Sn 4d_{5/2} металлического, монооксида и диоксида олова, а также определены энергетические особенности распределения валентных электронов. Использование фотонов высокоинтенсивного синхротронного излучения существенно различных энергий позволило неразрушающим способом провести изучение атомного и электронного строения на различных глубинах анализа, характеризующих как самые поверхностные (~ 1 нм), так и более глубокие нанослои (~ 8 нм) исследуемых образцов.

Ключевые слова: диоксид олова, монооксид олова, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия жесткой области спектра, синхротронное излучение, атомное и электронное строение.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид олова широко применяется в технике в качестве прозрачных покрытий в проводящих электродах, солнечных батареях, но особый интерес представляют чувствительные слои для газовых датчиков на их основе. Электрические свойства SnO₂ сильно зависят от стехиометрического состава фаз, микроструктуры, кислородных вакансий и концентрации допантов и в значительной степени определяются методом получения.

Ключевое значение при использовании оксидов олова в газовых сенсорах приобретает анализ поверхностных слоев. Для изучения атомного и электронного строения, фазового состава поверхностных слоев широко и успешно применяется поверхностно чувствительный метод рентгеновской фото-

электронной спектроскопии (XPS — X-ray Photoelectron Spectroscopy) в том числе и нами [1—4]. Однако и в рамках этого метода до сих пор остается неоднозначность в определении энергии связи (E_{cb}) остовных уровней Sn 3d_{5/2} и O 1s в диоксиде и монооксиде олова, что существенно затрудняет интерпретацию получаемых данных, а зачастую приводит к неправильному объяснению результатов эксперимента. В известных работах и базах данных значение уровня Sn 3d_{5/2} SnO меньше [5], совпадает [6], а иногда и превышает [7] значение Sn 3d_{5/2} уровня SnO₂. Это может быть обусловлено неустойчивостью монооксида и доокислением его поверхностного слоя в естественных условиях, трудностью получения спектра именно от SnO и его интерпретации. Использование высоких

энергий возбуждающих фотонов синхротронного излучения в жесткой области спектра (НАХРЕС — Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) дает возможность уменьшить вклад в спектры ХПС естественного оксидного слоя образующегося на воздухе при хранении образцов ввиду выхода фотоэлектронов из более толстого поверхностного слоя образца. Таким образом, данные метода НАХРЕС позволяют на порядок увеличить толщину исследуемого слоя по сравнению с энергиями метода ХПС ~ 1 кэВ и, таким образом, расширить объем получаемой информации без разрушения структуры поверхности исследуемого образца. Целью данной работы является уточнение неоднозначной информации о химическом и фазовом состоянии оксидов олова по данным метода ХПС, распространенным в литературе и полученным в мягкой области энергий рентгеновского (синхротронного) излучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химически чистые в соответствии с имеющимися паспортными данными, коммерческие образцы металлической фольги олова, порошка монооксида SnO и компактного диоксида олова SnO₂, используемые в данной работе, были приобретены в компании Alfa Aesar [8]. ХПС исследования были выполнены на Российско-Германском канале RBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Берлин, Германия). Использовалась станция HIRES, оснащенная анализатором SPECS PHOIBOS 150, подготовительными и экспериментальной сверхвысоковакуумными камерами. Энергия налетающих фотонов в мягкой области спектра составляла 800 эВ и 120 эВ. Глубина анализа при этом составляла ~ 1.5 и 1 нм соответственно. Поток фотонов составил 10^{12} — 10^{13} фот/сек, ток накопителя 150—300 мА, аппаратное уширение порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Торр.

НАХРЕС исследования проводились на канале BL46XU синхротрона SPring-8 исследовательского института синхротронного излучения JASRI (Осака, Япония). Станция канала оборудована спектрометром, оснащенный высокоразрешающим анализатором энергий фотоэлектронов VG-SCIENIA R-4000. Энергия налетающих фотонов в жесткой области спектра на порядок превышала предыдущее и составляла 8000 эВ при глубине анализируемого слоя ~ 8 нм. Поток фотонов составил 10^{13} фот/сек. Для исследуемых объектов аппаратное уширение составляло порядка 0.1 эВ. Как в случае

измерений ХПС, так и для регистрации данных НАХРЕС калибровка и нормировка спектров проводились по стандартной методике с использованием эталонного сигнала пленки чистого золота и положения ее основного 4f уровня и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Положение основных уровней также контролировалось по положению C1s уровня остатков углеводородных загрязнений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 эВ согласно общепринятой методике. Для обеспечения эффективного стока заряда, нелинейно искажающего измеренные значения энергий связи при регистрации спектров, исследуемые образцы закреплялись в стальных держателях специального Omicron дизайна. Разложение спектров на компоненты производилось в программе CasaXPS с выбором фона по Shirley.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные уровни Sn 3d и O 1s

На рис. 1 представлены ХПС и НАХРЕС Sn 3d_{5/2} спектры исследуемых образцов: металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO и компактного диоксида олова SnO₂. В таблице представлены энергии связи компонент основных уровней Sn 3d и O 1s. Рассмотрим результаты измерений энергий связи Sn 3d_{5/2} уровней исследуемых образцов, полученных методом ХПС с глубины порядка 1 нм (см. табл.). В образце SnO₂ наблюдается одна компонента с энергией связи 487.2 эВ, характерной для диоксида олова [5—7, 9]. В образце SnO наблюдаются две компоненты: интенсивная 487.3 эВ, соответствующая диоксиду, и низкоинтенсивная с энергией связи 486.0 эВ. В образце оловянной металлической фольги наблюдается один пик с энергией связи 486.6 эВ, не совпадающий ни с одним из приведенных выше значений и имеющий значение, соответствующее естественному промежуточному оксиду, покрывающему фольгу.

Таким образом, энергия связи основного уровня Sn 3d_{5/2} по данным ХПС составляет для диоксида олова 487.2 [5—7, 9], монооксида 486.0 эВ [5, 9] и естественного оксида, образующегося на поверхности металлической фольги при хранении ее на воздухе, 486.6 эВ.

Далее рассмотрим данные, полученные методом НАХРЕС, от толщины слоя тех же образцов порядка 8 нм при энергии синхротронного излучения (СИ) 8000 эВ (правая часть рис. 1).

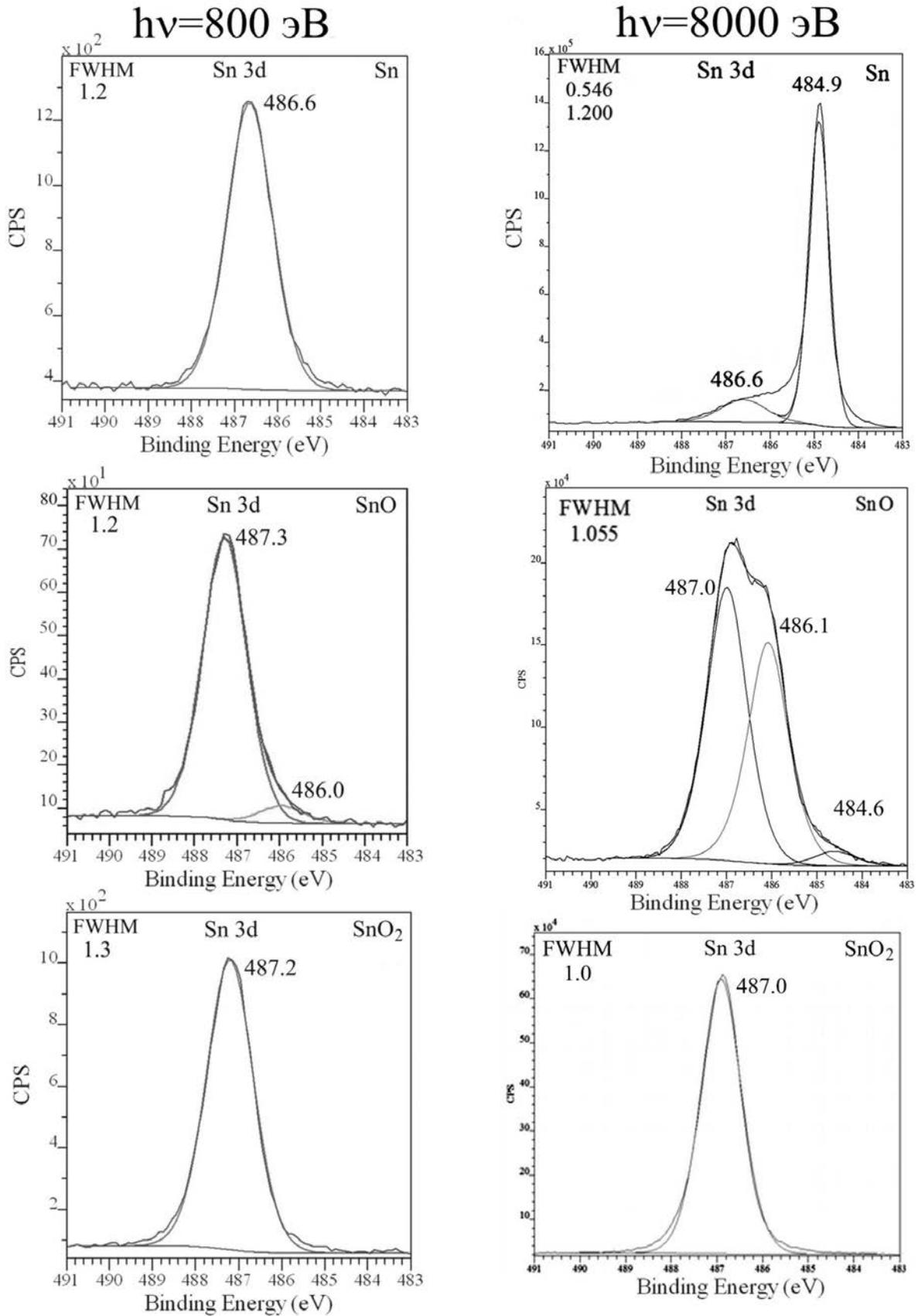


Рис. 1. XPS (слева) и HAXPES (справа) Sn 3d_{5/2} спектры исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

Таблица. Энергии связи основных уровней исследуемых образцов

| Линия | Sn фольга, покрытая естественным оксидом | | SnO порошок | | SnO ₂ компактный | | Фазовый состав по данным методов | Литературные данные |
|-------|--|-------|-------------|-------|-----------------------------|-------|----------------------------------|---|
| | Метод | XPS | НАХРЭС | XPS | НАХРЭС | XPS | | |
| Sn 3d | | | 484.9 | | 484.6 | | | Sn 484.5, 484.7, 484.9 [14] |
| | | 486.6 | 486.6 | | | | | Промежуточный оксид |
| | | | | 486.0 | 486.1 | | | SnO 486.3 [9], 486.5 [5], 487.0 [6], 487.4 [7], 486.8 [15] |
| | | | | 487.3 | 487.0 | 487.2 | 487.0 | SnO ₂ 487.3 [9], 487.5 [5], 487.0 [6], 486.8 [7] |
| Sn 4d | | | 23.7, 24.7 | | | | | Sn 24, 25 [14], 24.0, 25.1 [16] |
| | | 26.2 | | | | | | Промежуточный оксид |
| | | | | 26.5 | 25.2, 26.2 | | | SnO 26.5 [14], 25.5, 26.6 [16] |
| | | | | | 26.4, 27.4 | 26.7 | 26.2, 27.2 | SnO ₂ 26.6 [14], 26.2, 27.3 [16] |
| O 1s | | | | | 530.1 | | | SnO 530.4 [5], 531.2 [6], 530.6 [7] |
| | | 530.5 | 530.5 | | | | | Промежуточный оксид |
| | | | | 531.2 | 531.0 | 531.2 | 531.0 | SnO ₂ 531.4 [5], 531.2 [6], 530.6 [7] |
| | | 532.2 | 532.1 | 532.6 | 532.4 | 532.6 | 532.3 | O ⁻ , OH ⁻ , O ₂ ²⁻ , H ₂ O O ⁻ 531.3 [12], OH ⁻ 531.8 [13], O ₂ ²⁻ 532.7 [12], H ₂ O 533.7; 533.4 [9] |

Мы видим, что в этом слое компактного образца диоксида SnO₂ наблюдается та же единственная компонента с энергией связи 487.0 эВ, совпадающая с точностью измерения этой величины с данными XPS, полученными при энергии СИ 800 эВ, тогда как в порошке SnO мы наблюдаем три компонента с энергиями 487.0, 486.1 и 484.6 эВ. Первые две совпадают с данными XPS, соответствующими диоксиду и монооксиду, а третья имеет энергию связи металлического олова [14], появление которого связано с процессом частичного разложения монооксида олова при хранении его на воздухе в соответствии с реакцией $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$.

В спектре HAXPES Sn 3d_{5/2} металлической фольги наблюдаются уже две компоненты. Интенсивная линия при энергии 484.9 эВ соответствует металлическому олову [14]. Значения энергий связи 486.6 эВ соответствуют промежуточному оксиду наблюдаемому в более тонком поверхностном слое (~1 нм) этой же фольги (спектры Sn 3d_{5/2} от фольги слева).

Результаты исследования O 1s спектров исследуемых образцов представлены на рис. 2 и в таблице. Рассмотрим данные метода XPS (рис. 2 слева), соответствующие глубине анализа ~ 1 нм. Двухкомпонентные линии O 1s образцов SnO и SnO₂ полностью совпадают.

При этом компонента 531.2 эВ соответствует связанному состоянию кислорода в диоксиде [5—7], а компонента с энергией 532.6 эВ относится к адсорбированным на поверхности образца гидроксильным группам [13]. Линия кислорода O 1s с энергией связи 530.5 эВ от поверхности фольги соответствует промежуточному оксиду на ее поверхности.

Результаты исследования методом HAXPES линий кислорода O 1s в тех же образцах показывают две узких линии в образце SnO₂ 531.0 эВ, соответствующую диоксиду олова, и 532.3 эВ, соответствующую гидроксильным группам, и трехкомпонентную линию в образце SnO (530.1 эВ, 531.0 эВ и 532.4 эВ). В этом образце SnO самая интенсивная компонента с энергией 531.0 эВ по-прежнему соответствует поверхностному слою SnO₂. Но при этом мы впервые наблюдаем компоненту с энергией связи 530.1 эВ, соответствующую монооксиду олова [5, 7], в то время как самая низкоинтенсивная компонента с энергией 532.4 эВ принадлежит гидроксильным группам.

На поверхности оловянной фольги самая интенсивная линия кислорода с энергией 530.5 эВ

соответствует промежуточному оксиду. Компонента, соответствующая гидроксильным группам с энергией 532.1 эВ, имеет слабую интенсивность как в образце SnO.

Таким образом, сопоставление данных методов XPS и HAXPES показывает, что в поверхностном слое ~ 1÷8 нм образца металлической фольги преобладает промежуточный оксид, остовные линии которого имеют энергии связи Sn 3d_{5/2} 486.6 эВ и O 1s 530.5 эВ. Под слоем промежуточного оксида метод HAXPES обнаруживает металлическое олово, остовная линия Sn 3d_{5/2} которого имеет наименьшую полуширину и значение энергии связи 484.9 эВ.

Поверхность частичек, составляющих порошок SnO, покрыта диоксидом олова, появляющимся в результате процесса диспропорционирования, на который указывает наличие компоненты металлического олова на глубине ~ 8 нм. Энергия связи O 1s уровня в монооксиде составляет 530.1 эВ, в диоксиде 531.0 эВ, а в промежуточном оксиде 530.5 эВ.

Субвалентные состояния Sn 4d

На рис. 3 представлены Sn 4d спектры исследуемых образцов. Рассмотрим результаты метода XPS. Значение энергий связи максимума неразрешенного спин-дублета 4d_{5/2, 3/2} оказываются близкими и составляют: для оловянной фольги 26.2 эВ, для SnO 26.5 эВ и для SnO₂ 26.7 эВ (табл.).

По этим данным можно заключить, что поверхность фольги (~1 нм) покрыта промежуточным оксидом, а поверхность частиц порошка SnO покрыта диоксидом.

Результаты исследований методом HAXPES обнаруживают под поверхностным оксидным слоем оловянной фольги металлическое олово, разрешенный дублет которого Sn 4d_{3/2, 5/2} имеет энергии связи 23.7 и 24.7 эВ и малоинтенсивное плечо со стороны больших энергий связи, соответствующее состоянию промежуточного оксида олова (табл.).

HAXPES Sn 4d образца SnO является результатом наложения двух спин-дублетов: одного от SnO с максимумами 25.2 эВ и 26.2 эВ [14, 16] и второго спин-дублета от SnO₂ с максимумами 26.4 эВ и 27.4 эВ [14, 16].

Главный максимум HAXPES Sn 4d образца SnO₂ имеет значение энергии связи 26.2 эВ, отличающееся от данных XPS на 0.5 эВ, и соответствует диоксиду SnO₂.

Таким образом, полученные результаты HAXPES для Sn 4d состояний хорошо согласуются

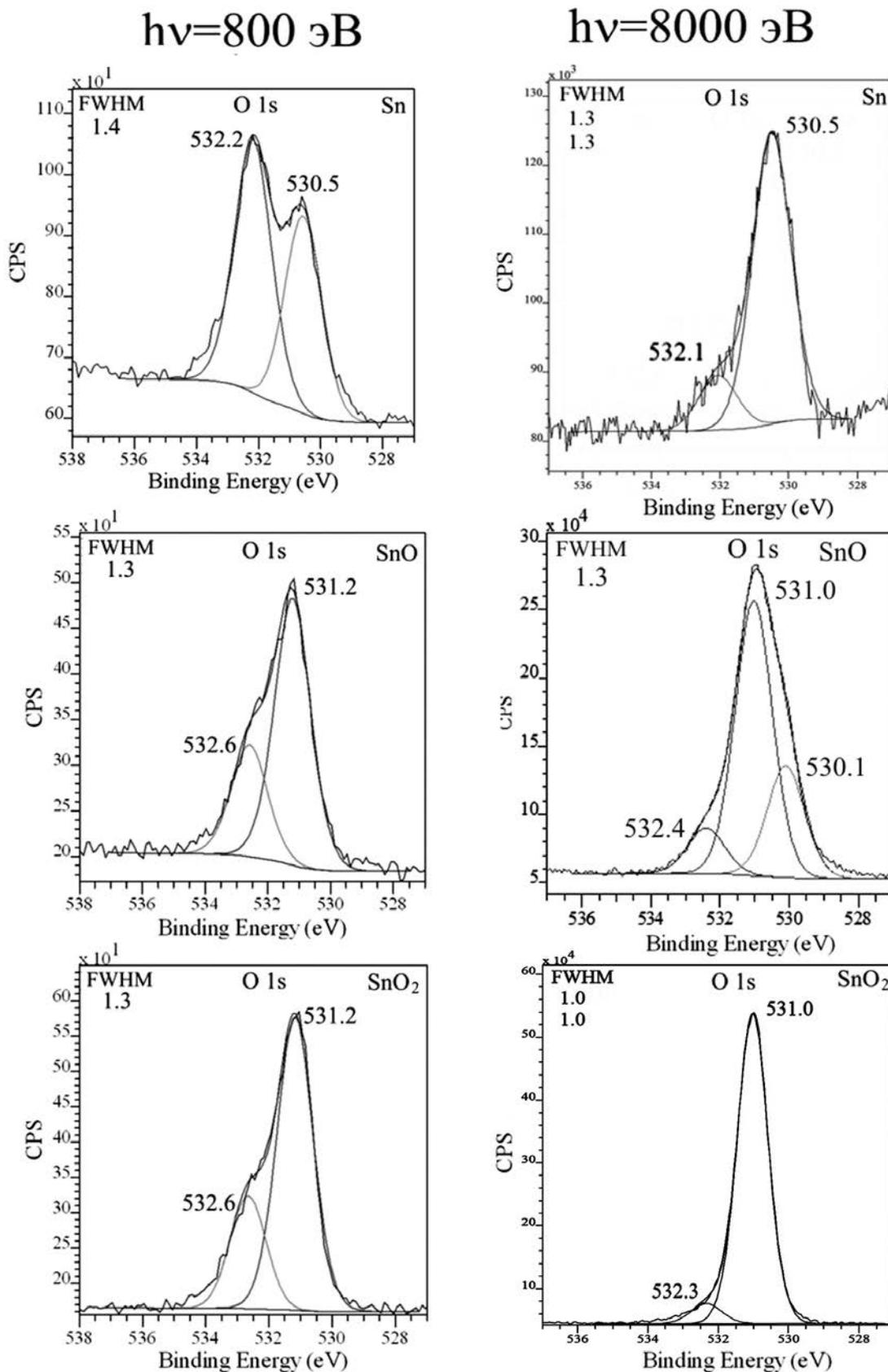


Рис. 2. XPS (слева) и HAXPES (справа) O 1s спектры исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

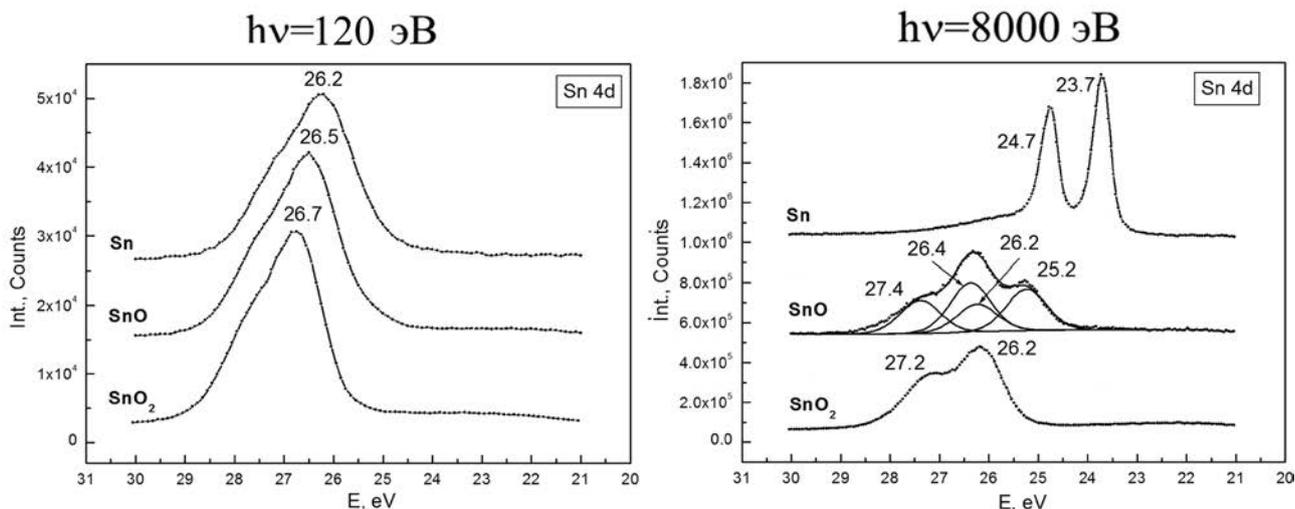


Рис. 3. XPS (слева) и HAXPES (справа) Sn 4d спектры исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

с результатами анализа остовных Sn 3d и O 1s линий о составе поверхностных нанослоев исследуемых образцов.

Валентные состояния

На рис. 4 представлены спектры валентной зоны (ВЗ) исследуемых образцов. Данные метода XPS показывают, что валентная зона в образцах SnO и SnO₂ соответствует диоксиду олова [10, 11] и представляет собой неразрешенную протяженную трехкомпонентную полосу с особенностями при энергиях ~ 5.1 эВ (O 2p), ~ 8.2 эВ (Sn 5p + O 2p) и 11.2 эВ (Sn 5s + O 2p). Спектр ВЗ от оловянной фольги, покрытой промежуточным оксидом, сильно размыт и отличается от спектра диоксида олова.

Данные метода HAXPES существенно отличаются от данных XPS и показывают, что валентная зона образца SnO₂ так же, как и по данным метода XPS, представляют собой трехкомпонентную структуру с особенностями при тех же энергиях ~ 5.1 эВ, ~ 7.9 эВ и ~ 11.0 эВ, но с перераспределенными в обратном порядке интенсивностями этих особенностей. Кроме того, при энергии ~ 2.7 эВ наблюдается слабая структура, которая в образце SnO оказывается самой заметной. По-видимому, интенсивность этой структуры, расположенной в запрещенной зоне оксидов олова, обусловлена количеством кислородных вакансий в структуре оксидов. При этом остальная часть спектра SnO размыта и располагается в интервале энергий, со-

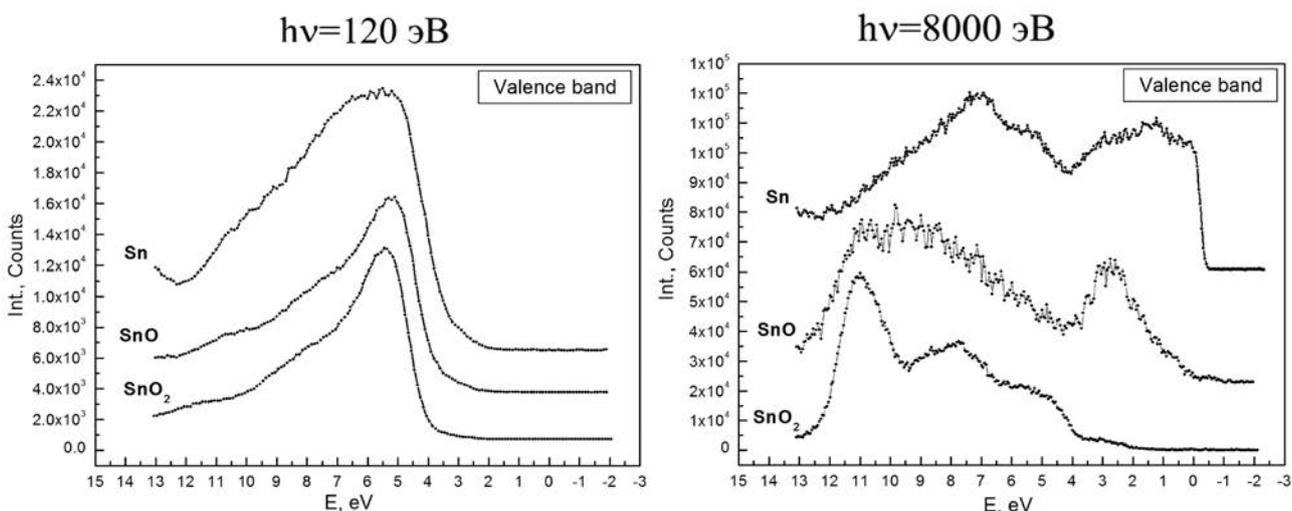


Рис. 4. XPS (слева) и HAXPES (справа) спектры валентной зоны исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

ответствующих диоксиду олова. Самая высокоэнергетическая особенность спектра образца SnO расположена при энергии ~ 11.0 эВ, как и в диоксиде олова.

Спектр ВЗ оловянной фольги существенно отличается от спектров двух предыдущих образцов. Он состоит из двух широких полос, одна из которых принадлежит металлическому олову и имеет характерный для металлов резкий обрыв плотности состояний на уровне Ферми при нуле энергетической шкалы. Вторая высокоэнергетическая полоса с максимумом около 7 эВ принадлежит промежуточному оксиду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методами фотоэлектронной спектроскопии XPS и HAXPES в мягком и жестком рентгеновских диапазонах коммерческих образцов металлической фольги олова, порошка монооксида SnO и компактного диоксида олова SnO₂, которые часто используются в виде эталонов при диагностике материалов различной размерности в системе олово — кислород, показали:

1. Оловянная фольга покрыта промежуточным оксидом, энергии связи всех остовных уровней которого, а также распределение плотности состояний в валентной зоне, отличаются от монооксида и диоксида олова. Использование двух методов позволило однозначно определить энергии связи остовных и субвалентных уровней металла Sn.

2. Поверхностный слой частиц порошка SnO толщиной ~ 1 нм покрыт диоксидом олова. Использование двух методов позволило обнаружить под поверхностным слоем монооксид олова и однозначно определить энергии связи его остовных уровней.

3. Использование двух методов позволило однозначно определить энергии связи остовных и субвалентных уровней диоксида олова SnO₂.

Таким образом, исследования, проведенные двумя способами, показали, что HAXPES является важным расширением возможностей метода фотоэлектронной спектроскопии, а его использование позволило наглядным образом прояснить и дополнить результаты по определению значений энергий связи Sn 3d_{5/2}, O 1s и Sn 4d_{5/2} уровней, а также определить энергетические особенности валентных зон не только оксидов олова, но и металлической фольги.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757, программы стратегического развития Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Попов А. Е., Юраков Ю. А., Вилков О. Ю., Овсянников Р., Аппатурай Н., Турищев С. Ю. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2014, № 2, с. 18.
2. Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Kashkarov V. M., Shchukarev A. V., Turishchev S. Yu. // *Thin Solid Films*, 2013, vol. 537, № 30, p. 137.
3. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Высоцкий Д. В., Вилков О. Ю., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 98.
4. Чувенкова О. А., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Турищев С. Ю., Вилков О. Ю., Домашевская Э. П. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика*, 2012, № 1, с. 69.
5. Jiménez V. M., Mejías J. A., Espinós J. P., González-Eliphe A.R. // *Surface Science*, 1996, vol. 366, p. 545.
6. Miche H.-J., Leiste H., Schierbaum K.D., Halbritter J. // *Applied Surface Science*, 1998, vol. 126, p. 57.
7. Song S.-K., Cho J.-S., Choi W.-K., Jung H.-J., Choi D., Lee J.-Y., Baik H.-K., Koh S.-K. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, vol. 46, p. 42.
8. <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
9. Crist B. V. *XPS International Inc*, 1999, vol. 1. www.xpsdata.com
10. Kover L., Kovacs Zs., Sanjines R., Meretti G., Cserny I., Margaritondo G., Palinkas J., Adachi H. // *Surface and interface analysis*, 1995, vol. 23, p. 461.
11. Sinner-Hettenbach M., Barsan N., Weimara U., Weiß T., von Schenck H., Göthelid M., Giovanelli L., Le Lay G. // *Thin Solid Films*, 2001, vol. 391, p. 192.
12. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., et al. // *Surf. Sci.*, 1999, vol. 433—435, p. 226.
13. Jerdev D. I., Koel B. E. // *Surf. Sci.*, 2001, vol. 492, p. 106.
14. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
15. Barreca D., Garon S., Tondello E., Zanella P. // *Surf. Sci. Spectra*, 2000, vol. 7, p. 81.
16. Padova P. De, Fanfoni M., Larciprete R., Mangiantini M., Priori S., Perfetti P. // *Surf. Sci.*, 1994, vol. 313, p. 379.

PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF COMMERCIAL METAL TIN FOIL, SnO AND SnO₂ OXIDES IN TWO ENERGY RANGES OF THE SYNCHROTRON RADIATION

©2014 O. A. Chuvenkova¹, E. P. Domashevskaya¹, S. V. Ryabtsev¹, Yu. A. Yurakov¹, R. Ovsyannikov³, Yitao Cui³, Jin-Young Son³, Hiroshi Oji³, S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

²Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Germany

³Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Abstract. Interpretation of the tin — oxygen systems atomic and electronic structure is considerably complicated due to the large variety of Sn 3d_{5/2} and O 1s core levels binding energies values for SnO and SnO₂ that can be found in the literature. The aim of this work was the determination of these core levels binding energy values for the reference commercial samples of tin foil, SnO powder and compact sample of the tin dioxide SnO₂. The used non-destructive techniques was X-ray photoelectron spectroscopy in the synchrotron soft and hard X-rays allowing the non-destructive study at different analysis depths and describing the surface (~ 1 nm), and a bulk layers (~ 8 nm) of the samples studied. As a result, the binding energy values were studied for Sn 3d_{5/2}, O 1s and Sn 4d_{5/2} core levels of metallic tin, tin monoxide and dioxide. Valence electrons energy distribution features were studied as well.

Keywords: tin dioxide, tin monoxide, X-ray photoelectron spectroscopy, hard X-ray photoelectron spectroscopy, synchrotron radiation, atomic and electronic structure.

REFERENCES

1. Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Vysotskii D. V., Popov A. E., Yurakov Yu. A., Vilkov O. Yu., Ovsyannikov R., Appathurai N., Turishchev S. Yu. *J. of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2014, vol. 8, no. 1, pp. 111—116. DOI: 10.1134/S102745101401025X Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS102745101401025X>
2. Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Kashkarov V. M., Shchukarev A. V., Turishchev S. Yu. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 537, no. 3, pp. 137—144. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.051 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013004975>
3. Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Vysotskii D. V., Vilkov O. Yu., Ovsyannikov R., Turishchev S. Yu. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 184—194. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_016.pdf
4. Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Vysotskii D. V., Turishchev S. Yu., Vilkov O. Yu., Domashevskaya E. P. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematik.*, 2012, no. 1, pp. 69—76. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=physmath&year=2012&num=01&fname=2012—01—10>
5. Jiménez V. M., Mejías J. A., Espinós J. P., González-Elipé A. R. *Surface Science*, 1996, vol. 366, pp. 545—555. DOI: 10.1016/0039—6028(96)00831-X. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289600831X>
6. Miche H.-J., Leiste H., Schierbaum K.D, Halbritter J. *Applied Surface Science*, 1998, vol. 126, pp. 57—64. DOI: 10.1016/S0169—4332(97)00502—3. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433297005023>
7. Song S.-K., Cho J.-S., Choi W.-K., Jung H.-J., Choi D., Lee J.-Y., Baik H.-K., Koh S.-K. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, vol. 46, pp. 42—49. DOI: 10.1016/S0925—4005(97)00326—2. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400597003262>
8. Alfa Aesar materials company. Available at: <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
9. Crist B. V. *XPS International Inc.*, 1999, vol. 1. Available at: www.xpsdata.com
10. Kover L., Kovacs Zs., Sanjines R., Meretti G., Cserny I., Margaritondo G., Palinkas J., Adachi H. *Surface and interface analysis*, 1995, vol. 23, pp. 461—466. DOI: 10.1002/sia.740230705. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.740230705/abstract>
11. Sinner-Hettenbach M., Barsan N., Weimara U., Weiß T., von Schenck H., Göthelid M., Giovanelli L., Le Lay G. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 391, pp. 192—197. DOI: 10.1016/S0040—6090(01)00981—6. Available at: <http://>

www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004-0609001009816

12. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., et al. *Surf. Sci.*, 1999, vol. 433—435, pp. 226—229. DOI: 10.1016/S0039—6028 (99) 00044—8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899000448>

13. Jerdev D. I., Koel B. E. *Surf. Sci.*, 2001, vol. 492, pp. 106—114. DOI: 10.1016/S0039—6028 (01) 01407—8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801014078>.

14. XPS element energy database. Available at: <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>

15. Barreca D., Garon S., Tondello E., Zanella P. *Surf. Sci. Spectra*, 2000, vol. 7, pp. 81—85. Available at: <http://dx.doi.org/10.1116/1.1288177>

16. Padova P. De, Fanfoni M., Larciprete R., Mangiantini M., Priori S., Perfetti P. *Surf. Sci.*, 1994, vol. 313, pp. 379—391. DOI: 10.1016/0039—6028 (94) 90058—2. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894900582>

Чуvenkova Ольга Александровна — к. ф.-м. н., научный сотрудник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Chuvenkova Olga A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., зав. лабораторией кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Юраков Юрий Алексеевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

Yurakov Yurii A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

Овсянников Руслан — PhD, научный сотрудник, Гельмгольц Центр Берлин; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

Ovsyannikov Ruslan — PhD, Researcher, Helmholtz Zentrum Berlin; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

Yitao Cui — PhD, научный сотрудник, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Япония; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Yitao Cui — PhD, Researcher, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Japan; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Jin-Young Son — научный сотрудник, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Япония; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Jin-Young Son — Researcher, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Japan; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Hiroshi Oji — научный сотрудник, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Япония; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Hiroshi Oji — Researcher, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Japan; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Турищев Сергей Юрьевич — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru